

И.А.Гюльков

МГУ им. М.В.Ломоносова

ТРУДНАЯ ЗАДАЧА?

НАЧНЕМ ПО ПОРЯДКУ...

В этой статье рассмотрим несколько задач по теме «Электролиз» из числа тех, что предлагались на вступительных экзаменах по химии в МГУ за последние несколько лет.

Электролиз — это химические реакции, которые протекают под действием электрического тока на электродах, помещенных в раствор, расплав или твердый электролит. Электрод, соединенный с положительным полюсом источника тока, называют анодом, электрод, соединенный с отрицательным полюсом, — катодом. Для определения продуктов электролиза необходимо учитывать природу электролита и электродов, температуру, концентрацию раствора электролита, силу тока, наличие примесей и т.д.

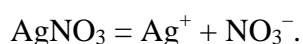
Правила, которым нужно следовать при решении задач по данной теме, приведены в пособиях для абитуриентов, в частности [1, 2].

На вступительных экзаменах предлагаются как качественные, так и расчетные задачи по электролизу различного уровня сложности.

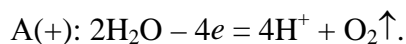
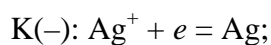
Задача 1. Какие продукты выделяются на инертных электродах при электролизе водного раствора нитрата серебра? Напишите уравнения соответствующих электродных процессов. (МГУ, химический факультет, 1992.)

Решение

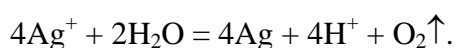
Нитрат серебра диссоциирует согласно уравнению:



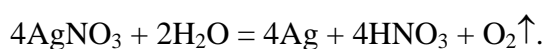
На инертных электродах протекают следующие процессы:



Сокращенное ионное уравнение электролиза:



Молекулярное уравнение:



Итак, в ходе электролиза раствора нитрата серебра на инертных электродах будут выделяться серебро (на катоде) и кислород (на аноде).

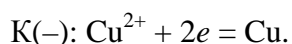
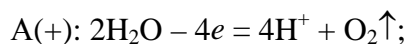
Задача 2. Сравните, какие продукты будут находиться в растворе в результате электролиза водного раствора нитрата меди(II) с инертными электродами в двух случаях: а) соль полностью подвергнута электролизу и после этого электроды сразу вынуты из раствора; б) соль

полностью подвергнута электролизу, после этого в течение некоторого времени электроды остаются в растворе. (МГУ, биологический факультет, 1991.)

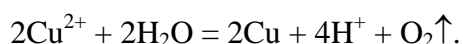
Решение

Разберем первый случай.

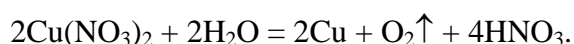
При электролизе раствора нитрата меди(II) на инертных электродах будут протекать следующие процессы:



Суммарное уравнение электролиза:

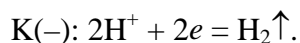
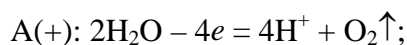


В молекулярном виде:

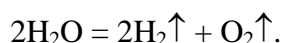


Если по окончании электролиза соли сразу вынуть электроды, то в электролитической ванне останется раствор азотной кислоты.

Относительно второго случая в условии не оговорено, отключен ли электрический ток после полного электролиза соли. Если в растворе азотной кислоты находятся подключенные к источнику тока электроды, раствор будет подвергаться дальнейшему электролизу:



Суммарное уравнение:



В результате концентрация азотной кислоты будет увеличиваться.

Если ток отключен сразу же после полного электролиза нитрата меди(II), то получившаяся разбавленная азотная кислота будет реагировать с медью, осажденной на катоде:

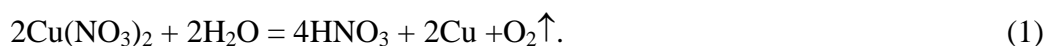


В растворе останутся нитрат меди(II) и азотная кислота.

Задача 3. Электролиз 470 г 8 %-ного раствора нитрата меди(II) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 19,6 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе, полученном после окончания электролиза, и массы веществ, выделившихся на инертных электродах. (МГУ, факультет почвоведения, 1992.)

Решение

Итоговое уравнение электролиза раствора нитрата меди(II):

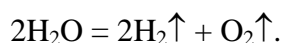


Определим количество соли в исходном растворе:

$$n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 470 \cdot 0,08/188 = 0,2 \text{ (моль)}.$$

Если вся соль подверглась электролизу, то масса раствора уменьшится на массу ушедших из сферы реакции меди и кислорода, количества которых согласно уравнению (1) составляют соответственно 0,2 и 0,1 моль. При этом масса раствора уменьшится на 16 г ($0,2 \cdot 64 + 0,1 \cdot 32 = 16$), а не на 19,6 г.

Следовательно, и после того, как вся медь осадилась на катоде, электролиз продолжался согласно уравнению:



В ходе этой реакции электролизу подверглось 3,6 г ($19,6 - 16$), или 0,2 моль воды.

Масса раствора, оставшегося после электролиза:

$$m(\text{р-ра}) = 470 - 19,6 = 450,4 \text{ (г)}.$$

В этом растворе согласно уравнению (1) содержится 0,4 моль, или 25,2 г азотной кислоты.

Определим массовую долю азотной кислоты:

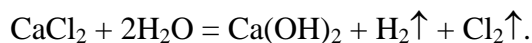
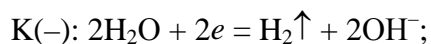
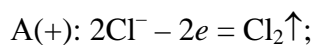
$$w(\text{HNO}_3) = (25,2/450,4) \cdot 100 \% = 5,59 \%.$$

На катоде выделилось 0,2 моль (12,8 г) меди и 0,2 моль (0,2 г) водорода. На аноде выделилось 0,2 моль ($0,1 + 0,1$) кислорода, его масса составляет 6,4 г.

Задача 4. При электролизе 47,2 мл 11,1 %-ного раствора хлорида кальция (плотность раствора 1,06 г/мл) на аноде выделилось 3,36 л газообразных веществ (н. у.). Полученные газы при нагревании пропущены через трубку, содержащую 15 г металлического магния. Вычислите массовые доли веществ, находящиеся в трубке после окончания опыта. (МГУ, предварительные и выездные экзамены, 1997.)

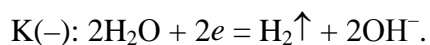
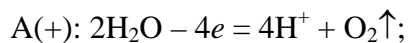
Решение

Уравнение электролиза раствора хлорида кальция:

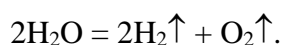


$$n(\text{CaCl}_2) = \frac{47,2 \cdot 1,06 \cdot 0,111}{111} = 0,05 \text{ (моль)}.$$

При полном электролизе соли на аноде выделится 0,05 моль (1,12 л) хлора. Следовательно, 2,24 л газа выделилось при дальнейшем электролизе оставшегося раствора:

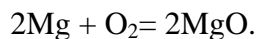
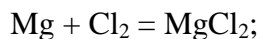


Суммарное уравнение электролиза:



На аноде выделился кислород, $V(\text{O}_2) = 2,24$ л, $n(\text{O}_2) = 0,1$ моль.

Запишем уравнения реакций магния с хлором и кислородом:

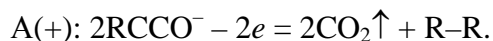


В трубке было 15 г (0,625 моль) магния. Хлор окислил 0,05 моль магния, кислород — 0,2 моль, т.е. всего окислению подверглось 0,25 моль магния. При этом образовалось 0,05 моль (4,75 г) хлорида магния и 0,2 моль (8 г) оксида магния. В трубке осталось 0,375 моль магния (0,625 – 0,25), что составляет 9 г. Таким образом, после окончания опыта в трубке содержатся магний (9 г), хлорид магния (4,75 г) и оксид магния (8 г). Общая масса смеси 21,75 г, а массовые доли веществ соответственно равны 41,38; 21,84 и 36,78 %.

Задача 5. При электролизе водного раствора натриевой соли одноосновной карбоновой кислоты на аноде образовались газ и жидкость, содержащая 84,21 % углерода. Назовите неизвестную соль и напишите уравнение реакции электролиза. (МГУ, предварительные и выездные экзамены, 1998.)

Решение

Сложность задачи заключается в том, что в ней рассматривается электролиз соли органической кислоты (реакция Кольбе). На аноде происходит декарбоксилирование аниона кислотного остатка. Упрощенно схема процесса, идущего на инертном аноде, записывается следующим образом:



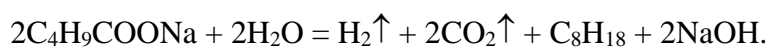
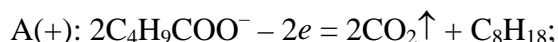
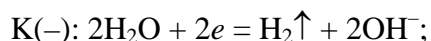
Определим состав образовавшейся жидкости — углеводорода.

$$n(\text{C}):n(\text{H}) = w(\text{C})/A_r(\text{C}) : w(\text{H})/A_r(\text{H});$$

$$n(\text{C}):n(\text{H}) = 0,8421/12 : 0,1579/1 = 7,02:15,79 = 1:2,25.$$

Простейшая формула углеводорода C_4H_9 . Такого углеводорода не существует. При удвоении индексов получаем формулу C_8H_{18} (октан). Октан — жидкое вещество, следовательно, он удовлетворяет условию задачи.

Значит, электролизу был подвергнут пентанат натрия $\text{C}_4\text{H}_9\text{COONa}$. Уравнение электролиза раствора этой соли:



Задача 6. Электролиз 10 %-ного раствора нитрата серебра продолжали до тех пор, пока массовая доля растворенного вещества не стала равна 13 %. На одном графике изобразите зависимость количества всех веществ, выделяющихся на инертных электродах, от времени. На дру-

гом графике (с тем же масштабом времени) изобразите зависимость массы раствора от времени. Объясните количественные особенности приведенных графиков. (МГУ, химический факультет, 1994.)

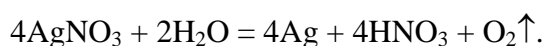
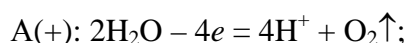
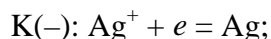
Решение

Примем массу исходного раствора за 100 г, тогда в нем содержится 10 г нитрата серебра.

Подсчитаем количество соли в исходном растворе:

$$n(\text{AgNO}_3) = 10/170 = 0,06 \text{ (моль)}.$$

Запишем уравнение электролиза соли:



Если вся соль подвергнута электролизу, то масса раствора уменьшится за счет серебра и кислорода:

$$m(\text{Ag}) = 0,06 \cdot 108 = 6,48 \text{ (г)};$$

$$m(\text{O}_2) = (0,06/4) \cdot 32 = 0,48 \text{ (г)};$$

$$6,48 + 0,48 = 6,96 \text{ (г)}.$$

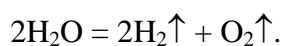
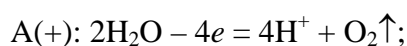
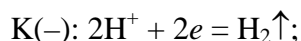
Масса раствора составит:

$$m(\text{р-ра}) = 100 - 6,96 = 93,04 \text{ (г)}.$$

Массовая доля азотной кислоты в полученном растворе:

$$w(\text{HNO}_3) = (0,06 \cdot 63 / 93,04) \cdot 100 \% = 4,06 \%.$$

Но по условию задачи массовая доля растворенного вещества после электролиза равна 13 %. Следовательно, после полного разложения соли продолжается электролиз раствора азотной кислоты:



Масса азотной кислоты остается неизменной (3,78 г), а масса раствора должна уменьшиться так, чтобы массовая доля азотной кислоты в нем составила 13 %:

$$m(\text{р-ра}) = 3,78/0,13 = 29,08 \text{ (г)}.$$

Значит, масса воды, израсходовавшейся в ходе электролиза раствора азотной кислоты, равна 63,96 г (93,04 – 29,08).

Определим массы газов, выделившихся на электродах:

$$n(\text{H}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) = 63,96/18 = 3,55 \text{ (моль)};$$

$$m(\text{H}_2) = 7,10 \text{ г};$$

$$n(\text{O}_2) = 3,55/2 = 1,78 \text{ (моль);}$$

$$m(\text{O}_2) = 1,78 \cdot 32 = 56,8 \text{ (г).}$$

Итак, в ходе электролиза:

- на катоде сначала выделяется 6,48 г серебра (электролиз раствора соли), а затем 7,10 г водорода (электролиз раствора кислоты);
- на аноде выделится 0,48 г кислорода (электролиз раствора соли), а затем еще 56,8 г этого газа (электролиз раствора кислоты);
- масса раствора сначала уменьшается на 6,96 г (электролиз раствора соли), а затем еще на 63,96 г (электролиз раствора кислоты).

Для построения графиков следует вспомнить закон Фарадея: *масса вещества, выделяющегося на электроде в ходе электролиза, прямо пропорциональна количеству электричества, протекающего через электролизер, и молярной массе эквивалента этого вещества:*

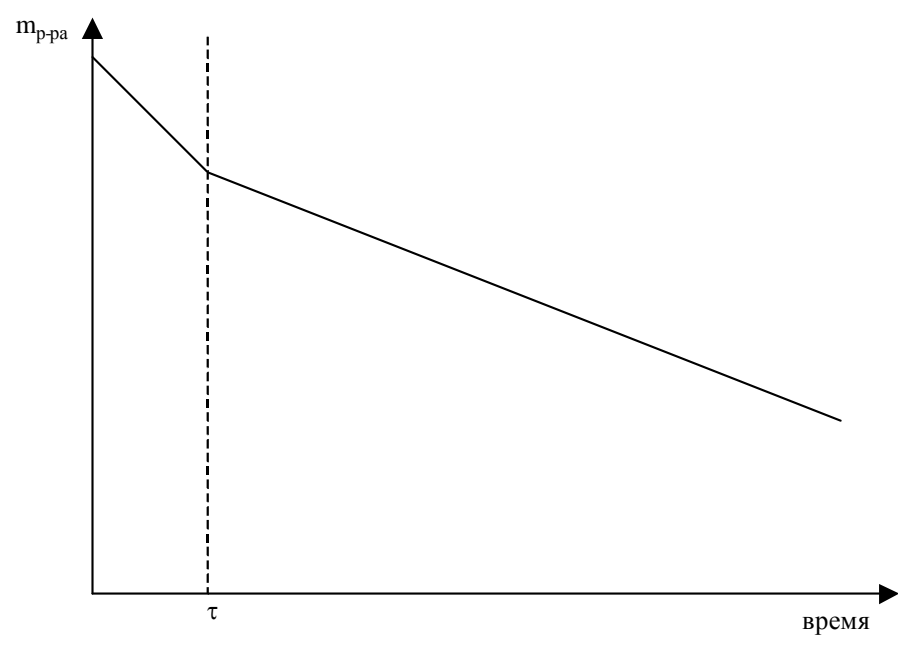
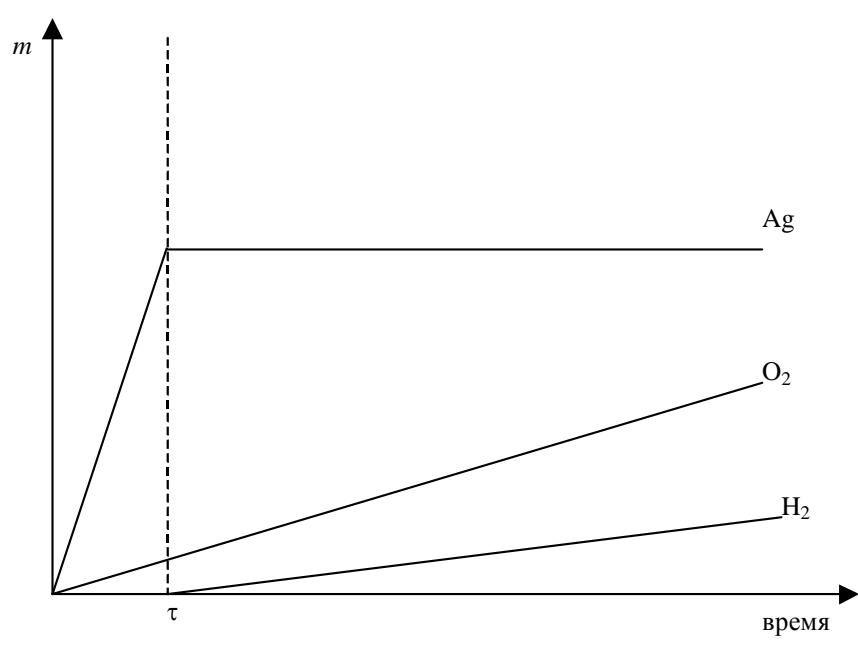
$$m = \frac{I \cdot t \cdot M(\text{Э})}{F},$$

где I — сила постоянного тока (А), t — время (с), $M(\text{Э})$ — молярная масса эквивалента вещества (г/моль), F — число Фарадея (Кл/моль), m — масса вещества (г).

Угол наклона прямой, описывающей зависимость массы выделяющегося вещества от времени (в координатах время — масса), тем больше, чем больше молярная масса эквивалента этого вещества (при прочих равных условиях). Молярные массы эквивалентов серебра, водорода и кислорода соответственно равны 108, 1 и 8 г/моль.

До окончания электролиза соли (обозначим время окончания электролиза соли τ) прямая зависимости массы раствора от времени будет иметь больший угол наклона, чем после выделения всего серебра на катоде по аналогичным причинам.

При решении этой задачи мы пренебрегаем изменением электропроводности раствора в ходе электролиза (хотя реально она увеличивается за счет увеличения концентрации ионов водорода).



Зависимость массы продуктов, выделяющихся на электродах, и массы раствора от времени

В заключение две задачи для самостоятельного решения.

Задача 7. *Напишите уравнение электролиза водного раствора нитрата свинца(II). Укажите условия, при которых в течение процесса массовая доля растворенного вещества не изменится.* (МГУ, факультет фундаментальной медицины, 1993.)

Задача 8. *Раствор смеси 7,22 г дигидрата хлорида бария и хлорида натрия подвергли электролизу до полного разложения солей. К образовавшемуся раствору добавили 26 мл раствора серной кислоты (массовая доля 19,6 %, плотность 1,15). На полную нейтрализацию полученного при этом раствора потребовалось 32 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 1,25 моль/л. Вычислите массовые доли солей в смеси и объем хлора (при н. у.), полученного при электролизе.* (МГУ, 1990.) (Ответ: $w(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 67,59 \%$, $w(\text{NaCl}) = 32,41 \%$, $V(\text{Cl}_2) = 0,896 \text{ л.}$)

Литература

1. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы. Т.1, 2. М.: 1 Федеративная Книготорговая Компания, 1998.

2. Ардашникова Е.И., Казеннова Н.Б., Тамм М.Е. Общая и неорганическая химия. Пособие для поступающих в вузы. М. Аквариум, 1998.